

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C09J 133/08, C08F 220/12, C09J 7/02 // (C08F 220/12, 212:06, 220:20, 2:22)		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/68335 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. November 2000 (16.11.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03811 (22) Internationales Anmeldedatum: 27. April 2000 (27.04.00) (30) Prioritätsdaten: 199 20 807.7 6. Mai 1999 (06.05.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GERST, Matthias [DE/DE]; Haardter Strasse 30b, D-67433 Neustadt (DE). AUCHTER, Gerhard [DE/DE]; Paray-le-Monial-Strasse 10, D-67098 Bad Dürkheim (DE). SCHULER, Bernhard [DE/DE]; Hans-Sachs-Ring 44, D-68199 Mannheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: CONTACT BONDING ADHESIVES (54) Bezeichnung: HAFTKLEBSTOFFE (57) Abstract <p>The invention relates to contact bonding adhesives containing an aqueous polymer dispersion which is characterized in that the polymer is made up of 55 to 99.9 wt. % of at least one C₁-C₁₂ alkyl(meth)acrylate (monomers a); 0.05 to 20 wt. % of at least one vinyl-aromatic compound (monomers b); 0.05 to 10 wt. % of at least one ethylenically unsaturated hydroxy compound (monomers c); 0 to 10 wt. % of an ethylenically unsaturated acid or of an acid anhydride (monomers d); and 0 to 30 wt. % of other ethylenically unsaturated compounds (monomers e), whereby the indications of weight refer to the polymer, and the polymer dispersion contains an emulsifier of which up to 5 wt. % consists of C atoms (referred to as an aromatic emulsifier), or contains an emulsifier mixture of which up to 10 wt. % consists of an aromatic emulsifier.</p> (57) Zusammenfassung <p>Haftklebstoffe, enthaltend eine wässrige Polymerdispersion, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer aufgebaut ist aus 50 bis 99.9 Gew.-% mindestens eines C₁-C₁₂ Alkyl(meth)acrylats (Monomere a); 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens einer vinylaromatischen Verbindung (Monomere b); 0,05 bis 10 Gew.-% mindestens einer ethylenisch ungesättigten Hydroxyverbindung (Monomere c); 0 bis 10 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Säure oder eines Säureanhydrids (Monomere d); und 0 bis 30 Gew.-% andere ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomere e); wobei die Gewichtsangaben auf das Polymer bezogen sind und die Polymerdispersion einen Emulgator, der zu mindestens 5 Gew.-% aus aromatischen C-Atomen besteht (kurz aromatischer Emulgator genannt) oder ein Emulgatorgemisch, welches zu mindestens 10 Gew.-% aus einem aromatischen Emulgator besteht, enthält.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Beschreibung

45 Insbesondere bei Haftklebstoffen für Folien, Klebebänder oder
Etiketten muß die Kohäsion so groß sein, daß beim Stanzen und
Schneiden kein Fadenziehen bzw. Kantenaustritt auftritt, da es

2

sonst zu Verschmutzungen der Schneidewerkzeuge und Verklebung der Schnittflächen kommt. Gleichzeitig soll die Adhäsion auf einem hohen Niveau liegen, um eine gute Haftung auf dem zu beklebenden Substrat zu erreichen.

5

Adhäsion und Kohäsion sind im allgemeinen nicht unabhängig voneinander optimierbar. Gewünscht sind Maßnahmen, die entweder das Niveau beider Eigenschaften anheben oder zumindest eine Eigenschaft unverändert erhalten, während sich die jeweils andere

10 verbessert.

Haftklebstoffe bzw. Klebstoffe auf Basis von Polyacrylat-dispersionen, sind z.B. aus WO 98/06763, WO 98/23656, oder EP-A-625 557 bekannt. Derartige Copolymerisate zeigen noch nicht

15 das gewünschte Adhäsions-, Kohäsionsniveau, bzw. Adhäsions-, Kohäsionsverhältnis. Aus DE 19818394 (0248974) sind Haftklebstoffe mit aromatischen Emulgator bekannt.

Aufgabe der vorliegende Erfindung waren Haftklebstoffe mit

20 verbesserter Adhäsion und/oder Kohäsion. Demgemäß wurden die oben definierten Haftklebstoffe gefunden.

Das Polymer der wäßrigen Polymerdispersion ist aus den eingangs definierten Monomeren a) bis e) aufgebaut.

25

Bei den Monomeren a) handelt es sich um C_1 - C_{12} -Alkyl(meth)acrylat, insbesondere auch um Gemische der Alkyl(meth)acrylate.

In Betracht kommen bevorzugt C_1 - C_8 -Alkyl(meth)acrylate.

30

Genannt seien z.B. Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Ethylacrylat.

Bei Monomeren b) handelt es sich vorzugsweise um α -Methylstyrol

35 oder Styrol.

Besonders bevorzugt ist Styrol. Der Gehalt an Monomeren b) im Polymer liegt vorzugsweise bei maximal 10, insbesondere maximal 5, besonders bevorzugt maximal 3 Gew.-%, der Gehalt liegt vorzugsweise über 0,1 Gew.-%, insbesondere über 0,5.

40

Bei Monomeren c) handelt es sich vorzugsweise um C_1 - C_{18} -Hydroxyalkyl(meth)acrylate.

45 Besonders bevorzugt sind C_2 bis C_8 Hydroxyalkyl(meth)acrylate.

3

Genannt seien z.B. Hydroxypropylacrylat oder -methacrylat oder Hydroxy n-Butylacrylat bzw. -methacrylat.

Besonders bevorzugt ist Hydroxypropylacrylat oder Hydroxypropylmethacrylat.

Der Gehalt der Monomeren c) im Polymer liegt vorzugsweise bei bis zu 10, insbesondere 5, besonders bevorzugt 3 Gew.-%, der Gehalt beträgt vorzugsweise mindestens 0,1 Gew.-%, insbesondere mindestens 0,5 Gew.-%.

Monomere d) sind z.B. ethylenisch ungesättigte Monomere mit insbesondere Carbonsäuregruppen wie (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, ethylenisch ungesättigte Säureanhydride oder Halbester, wie Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäure- bzw. Fumarsäurehalbester. Bevorzugt sind Acrylsäure oder Methacrylsäure. Der Gehalt an Monomeren d) liegt vorzugsweise bei maximal 5 Gew.-%, bezogen auf das Polymer.

Weitere Monomere e) können beliebiger Art sein. Bevorzugt genannt seien z.B. Vinylester Olefine, Diolefine, ethylenisch ungesättigte Amide oder Nitrile, etc.

Das Polymerisat besteht vorzugsweise aus

25

60 bis 99,5	Gew.-%	Monomere a)
0,05 bis 5	Gew.-%	Monomere b)
0,05 bis 5	Gew.-%	Monomere c)
0 bis 5	Gew.-%	Monomere d)
0 bis 25	Gew.-%	Monomere e)

und besonders bevorzugt aus

75 bis 99,8	Gew.-%	Monomere a)
0,1 bis 3	Gew.-%	Monomere b)
0,1 bis 3	Gew.-%	Monomere c)
0 bis 5	Gew.-%	Monomere d)
0 bis 15	Gew.-%	Monomere e)

Die Glasübergangstemperatur des Polymerisats läßt sich nach üblichen Methoden wie Differentialthermoanalyse oder Differential Scanning Calorimetrie (s. z.B. ASTM 3418/82, sog. "midpoint temperature") bestimmen.

45

4

Die Glasübergangstemperatur (T_g) des Polymeren liegt bevorzugt zwischen -60°C und $+10^\circ\text{C}$, besonders bevorzugt zwischen -50°C und -10°C und ganz besonders bevorzugt zwischen -50°C und -20°C .

5

Die Herstellung des Polymeren erfolgt vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation, es handelt sich daher um ein Emulsionspolymerisat.

- 10 Bei der Emulsionspolymerisation werden üblicherweise ionische und/oder nichtionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren als grenzflächenaktive Verbindungen verwendet.

- 15 Im vorliegenden Fall wird erfindungsgemäß ein Emulgator, der zu mindestens 5 Gew.-% aus aromatischen C-Atomen besteht (kurz aromatischer Emulgator genannt) oder ein Emulgatormischung, welches mindestens 10 Gew.-% eines solchen aromatischen Emulgators, bezogen auf die gesamte Emulgatormenge, enthält, verwendet.

20

Vorzugsweise besteht der aromatische Emulgator zu mindestens 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 20 Gew.-% aus aromatischen C-Atomen (d.h. C-Atome, die Bestandteil eines aromatischen Ringsystems sind.)

25

Der Anteil der aromatischen C-Atome liegt im allgemeinen unter 80 Gew.-%.

- 30 Vorzugsweise handelt es sich beim aromatischen Emulgator um einen ionischen Emulgator, insbesondere um einen Emulgator mit ein oder zwei, vorzugsweise zwei Sulfatgruppen.

Das Molekulargewicht des Emulgators liegt vorzugsweise unter 2000, insbesondere unter 1000 g/mol.

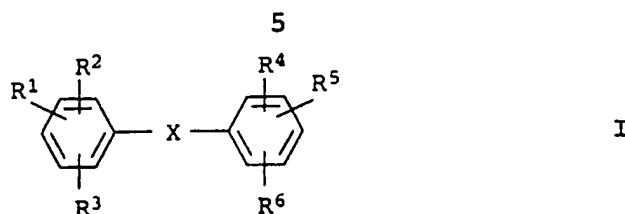
35

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem aromatischen Emulgator um eine ionische Verbindung mit einem Molekulargewicht unter 2000 g/mol, welche mindestens eine Sulfatgruppe oder Sulfonatgruppen, vorzugsweise zwei Sulfatgruppen oder Sulfonatgruppen

- 40 mit zwei gegebenenfalls substituierte Phenylgruppen enthält.

Bevorzugt sind aromatische Emulgatoren mit ein oder zwei, vorzugsweise zwei Sulfonatgruppen.

- 45 Besonders bevorzugt handelt es sich um eine Verbindung der Formel



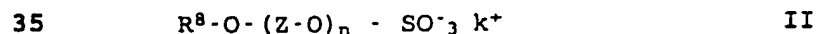
wobei X für O, S, CH₂, NH oder NR⁷, ein oder zwei der Reste R¹ bis R⁶ für eine Gruppe SO₃[⊖] K[⊕] und die übrigen Reste R¹ bis R⁶ für H oder eine C₁ - C₁₈ Alkylgruppe, R⁷ für eine C₁-C₁₈ Alkylgruppe K für ein Gegenkation stehen.

Vorzugsweise steht X für O. Vorzugsweise stehen ein oder zwei der Reste R¹ bis R⁶ für eine C₁-C₁₈ Alkylgruppe, insbesondere für eine C₆-C₁₈ Alkylgruppe und die übrigen Reste R¹ - R⁶ für H-Atome und 15 die Sulfonatgruppen.

Bei K handelt es sich vorzugsweise um ein Gegenkation; ausgewählt aus z.B. den Alkalimetallen, Ammonium oder auch Wasserstoff. Besonders bevorzugt ist Natrium. Bei Verbindungen der Formel I handelt es sich üblicherweise auch um ein Gemisch von Verbindungen mit unterschiedlichen Substitutionsgrad (mono- oder dialkyliert) und unterschiedlichen Substitutionsposition der Substituenten (der Sulfonatgruppen und der ein oder zwei Alkylgruppen). Verbindungen mit der Formel I werden unter dem Warenzeichen Dowfax® 2A von Dow Chemical Company vertrieben.

Gegenüber der alleinigen Verwendung eines aromatischen Emulgators ist die Verwendung eines Gemisches aus einem aromatischen Emulgator und einem Emulgator ohne aromatischen C-Atome (nicht aromatischer Emulgator) bevorzugt.

Bei dem nichtaromatischen Emulgator handelt es sich bevorzugt um einen solchen der Formel



wobei die Variablen folgende Bedeutung haben:

R⁸: C₁-C₁₈ Alkyl, vorzugsweise C₁₀-C₁₆

40

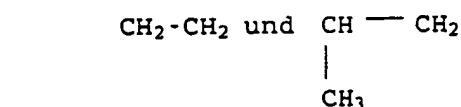
Z: CH₂-CH₂ oder CH-CH₂, bevorzugt CH₂-CH₂
|
CH₃

45 n: eine ganze Zahl von 1 bis 40, vorzugsweise von 2 bis 30

6

K⁺: ein Kation, z.B. H⁺ ein Alkalikation von z.B. Na, K oder Ammonium

Unter Verbindungen der Formel II sollen auch Verbindungen mit
5 sowohl



verstanden werden.

Verbindungen der Formel II werden z.B. unter der Bezeichnung Dis-
15 ponil® FES 77 von Henkel vertrieben.

Das Emulgatorgemisch besteht vorzugsweise aus

20 bis 95 Gew.-% eines aromatischen Emulgators, insbesondere
20 dem der Formel I und

5 bis 80 Gew.-% eines nicht-aromatischen Emulgators, insbeson-
dere dem der Formel II

25 Vorzugsweise beträgt der Anteil des aromatischen Emulgators
30 bis 95 Gew.-% und die des nicht aromatischen Emulgators
5 bis 70 Gew.-%, wobei die Gewichtsangaben auf die Gesamtmenge
der Emulgatoren bezogen sind.

30 Der Emulgator bzw. das Emulgatorgemisch wird üblicherweise in
Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,3 bis 5,
besonders bevorzugt von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die zu
polymerisierenden Monomeren verwendet. Die erhaltene
Polymerdispersion enthält demgemäß die genannten Emulgatormengen.

35 Wasserlösliche Initiatoren für die Emulsionspolymerisation sind
z.B. Ammonium- und Alkalimetallsalze der Peroxidischwefelsäure,
z.B. Natriumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid oder organische
Peroxide, z.B. tert-Butylhydroperoxid.

40 Geeignet sind insbesondere sogenannte Reduktions-,
Oxidations (Red-Ox)-Initiator Systeme.

Die Red-Ox-Initiator-Systeme bestehen aus mindestens einem meist
45 anorganischem Reduktionsmittel und einem anorganischen oder
organischen Oxidationsmittel.

7

Bei der Oxidationskomponente handelt es sich z.B. um die bereits vorstehend genannten Initiatoren für die Emulsionspolymerisation.

Bei der Reduktionskomponenten handelt es sich z.B. um Alkali-
5 metallsalze der schwefligen Säure, wie z.B. Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Alkalisalze der Dischwefligen Säure wie Natriumdisulfit, Bisulfitadditionsverbindungen aliphatischer Aldehyde und Ketone, wie Acetonbisulfit oder Reduktionsmittel wie Hydroxymethansulfinsäure und deren Salze, oder Ascorbinsäure. Die
10 Red-Ox-Initiator-Systeme können unter Mitverwendung löslicher Metallverbindungen, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, verwendet werden.

Übliche Red-Ox-Initiator-Systeme sind z.B. Ascorbinsäure/Ei-
15 sen(II)sulfat/Natriumperoxidisulfat, tert-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert-Butylhydroperoxid/Na-Hydroxymethansulfinsäure. Die einzelnen Komponenten, z.B. die Reduktionskomponente, können auch Mischungen sein z.B. eine Mischung aus dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und Natriumdisulfit.

20

Die genannten Verbindungen werden meist in Form wäßrigen Lösungen eingesetzt, wobei die untere Konzentration durch die in der Dispersion vertretbare Wassermenge und die obere Konzentration durch die Löslichkeit der betreffenden Verbindung in Wasser
25 bestimmt ist. Im allgemeinen beträgt die Konzentration 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

Die Menge der Initiatoren beträgt im allgemeinen 0,1 bis
30 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren. Es können auch mehrere, verschiedene Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation Verwendung finden.

Weiterhin können bei der Polymerisation auch Regler eingesetzt
35 werden, durch die die Molmasse verringert wird. Geeignet sind z.B. Verbindungen mit einer Thiolgruppe wie tert.-Butylmercaptan, Thioglykolsäureethylacrylester, Mercaptoethanol, Mercaptopropyltrimethoxysilan oder tert.-Dodecylmercaptan. Der Anteil dieser Regler kann insbesondere 0 bis 0,3 Gew.-%, bevorzugt 0,02
40 bis 0,3 Gew.-% bezogen auf das Polymerisat, betragen.

Die Emulsionspolymerisation erfolgt in der Regel bei 30 bis 100, vorzugsweise 50 bis 95°C. Das Polymerisationsmedium kann sowohl nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und damit
45 mischbaren Flüssigkeiten wie Methanol bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Die Emulsionspolymerisation kann sowohl als Batchprozeß als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließ-

lich Stufen- oder Gradientenfahrweise, durchgeführt werden. Bevorzugt ist das Zulaufverfahren, bei dem man einen Teil des Polymerisationsansatzes vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt, anpolymerisiert und anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über mehrere räumlich getrennte Zuläufe, von denen einer oder mehrere die Monomeren in reiner oder in emulgierter Form enthalten, kontinuierlich, stufenweise oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles unter Aufrechterhaltung der Polymerisation der Polymerisationszone zuführt.

Die Art und Weise, in der der Initiator im Verlauf der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation dem Polymerisationsgefäß zugegeben wird, ist dem Durchschnittsfachmann bekannt. Es kann sowohl vollständig in das Polymerisationsgefäß vorgelegt, als auch nach Maßgabe seines Verbrauchs im Verlauf der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise eingesetzt werden. Im einzelnen hängt dies in an sich dem Durchschnittsfachmann bekannter Weise sowohl von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Polymerisationstemperatur ab. Vorzugsweise wird ein Teil vorgelegt und der Rest nach Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt.

Zur Entfernung der Restmonomeren wird üblicherweise auch nach Ende der eigentlichen Emulsionspolymerisation, d.h. nach einem Umsatz der Monomeren von mindestens 95 %, Initiator zugesetzt.

Die einzelnen Komponenten können dem Reaktor beim Zulaufverfahren von oben, in der Seite oder von unten durch den Reaktorboden zugegeben werden.

Bei der Emulsionspolymerisation werden wäßrige Dispersionen des Polymeren in der Regel mit Feststoffgehalten von 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 75 Gew.-% erhalten.

Für eine hohe Raum/Zeitausbeute des Reaktors sind Dispersionen mit einem möglichst hohen Feststoffgehalt bevorzugt. Um Feststoffgehalte > 60 Gew.-% erreichen zu können, sollte man eine bi- oder polymodale Teilchengröße einstellen, da sonst die Viskosität zu hoch wird, und die Dispersion nicht mehr handhabbar ist. Die Erzeugung einer neuen Teilchengeneration kann beispielsweise durch Zusatz von Saat (EP 81083), durch Zugabe überschüssiger Emulgatormengen oder durch Zugabe von Miniemulsionen erfolgen. Ein weiterer Vorteil, der mit der niedrigen Viskosität bei hohem Feststoffgehalt einhergeht, ist das verbesserte Beschichtungsverhalten bei hohen Feststoffgehalten. Die Erzeugung einer neuen/neuer Teilchengeneration/en kann zu einem beliebigen

9

Zeitpunkt erfolgen. Er richtet sich nach den für eine niedrige Viskosität angestrebten Teilchengrößenverteilung.

Die erhaltenen Polymere, bzw. Polymerdispersionen werden als
5 Haftklebstoffe verwendet. Insbesondere eignen sie sich als Haftklebstoffe für Etiketten oder Klebebänder.

Die Polymeren werden vorzugsweise in Form ihrer wäßrigen Dispersion verwendet. Die wäßrigen Polymerdispersionen können
10 ohne weitere Zusatzstoffe als Haftklebstoffe Verwendung finden.

Bei der Verwendung als Haftklebstoff kann den Polymerisaten bzw. den wäßrigen Dispersionen der Polymerisate ein Tackifier, d.h. ein klebrigmachendes Harz zugesetzt. Tackifier sind z.B. aus
15 Adhäsive Age, Juli 1987, Seite 19-23 oder Polym. Mater. Sci. Eng. 61 (1989), Seite 588-592 bekannt.

Tackifier sind z.B. Naturharze, wie Kolophoniumharze und deren durch Disproportionierung oder Isomerisierung, Polymerisation,
20 Dimerisation, Hydrierung entstehenden Derivate. Diese können in ihrer Salzform (mit z.B. ein- oder mehrwertigen Gegenionen (Kationen) oder bevorzugt in ihrer veresterten Form vorliegen. Alkohole, die zur Veresterung verwendet werden, können ein- oder mehrwertig sein. Beispiele sind Methanol, Ethandiol, Diethylen-
25 glykol, Triethylenglykol, 1,2,3-Propanthiol, Pentaerythrit.

Des weiteren finden auch Kohlenwasserstoffharze, z.B. Cumaron-Inden-Harze, Polyterpen-Harze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis ungesättigter CH-Verbindungen, wie Butadien, Penten, Methylbuten,
30 Isopren, Piperylen, Divinylmethan, Pentadien, Cyclopenten, Cyclopentadien, Cyclohexadien, Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol Verwendung.

Als Tackifier werden zunehmend auch Polyacrylate, welche ein
35 geringes Molgewicht aufweisen, verwendet. Vorzugsweise haben diese Polyacrylate ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w unter 30 000. Die Polyacrylate bestehen bevorzugt zu mindestens 60, insbesondere mindestens 80 Gew.-% aus C_1 - C_8 Alkyl(meth)acrylaten.

40 Bevorzugte Tackifier sind natürliche oder chemisch modifizierte Kolophoniumharze. Kolophoniumharze bestehen zum überwiegenden Teil aus Abietinsäure oder Abietinsäurederivaten.

10

Die Tackifier können in einfacher Weise den erfindungsgemäßen Polymerisaten, bevorzugt den wäßrigen Dispersionen der Polymerisate zugesetzt werden. Vorzugsweise liegen die Tackifier dabei selber in Form einer wäßrigen Dispersion vor.

5

Die Gewichtsmenge der Tackifier beträgt vorzugsweise 5 bis 100 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile Polymerisat. (fest/fest).

- 10 Neben Tackifiern können z.B. noch weitere Additive z.B. Verdickungsmittel, Entschäumer, Weichmacher, Pigmente, Netzmittel oder Füllstoffe bei der Verwendung als Haftklebstoff Verwendung finden. Die erfindungsgemäßen Haftklebstoffe enthalten daher neben der wäßrigen Polymerdispersion gegebenenfalls noch Tackifier
15 und/oder die vorstehenden Additive.

- Die Haftklebstoff können durch übliche Methoden, z.B. durch Rollen, Rakeln, Streichen etc. auf Substrate, z.B. Papier oder Polymer-Folien, bevorzugt bestehend aus Polyethylen, Poly-
20 propylen, das biaxial oder monoaxial verstreckt sein kann, Polyethylenterephthalat, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyamid oder Metall aufgebracht werden. Das Wasser kann bevorzugt durch Trocknung bei 50 bis 150°C entfernt werden. Zur späteren Verwendung kann die mit Haftklebstoff beschichtete Seite der
25 Substrate, z.B. der Etiketten, mit einem Releasepapier, z.B. mit einem silikonisierten Papier, abgedeckt werden.

- Die erfindungsgemäßen Haftklebstoffe zeigen eine verbesserte Adhäsion und Kohäsion, bzw. ein verbessertes Adhäsions-/Kohäsionsverhältnis.
30

Beispiele

- A) Prüfmethoden
35
a) Herstellung der Prüfstreifen

- Die zu prüfende Dispersion wird mit einer Rakel in dünner Schicht auf ein silikonisiertes Papier aufgetragen und 3 min
40 bei 90°C getrocknet. Die Spalthöhe der Rakel wird dabei so gewählt, daß sich für den getrockneten Klebstoffe eine Auftragsmenge von 19-21 g/m² ergibt. Auf den getrockneten Klebstoff wird eine handelsübliche OPP-Folie (30µ, Corona vorbehandelt) aufgelegt und mit einem Handroller fest
45 angerollt. Das so hergestellte Folienlaminat wird in Streifen von 0,5 inch und von 2,5 cm Breite geschnitten. Diese Strei-

11

fen werden vor der Prüfung mindestens 24h im Normklima gelagert.

- 5 b) Prüfung der Scherfestigkeit als Maß für die Kohäsion (in Anlehnung an FINAT FTM 7)

10 Nach Abziehen des silikonisierten Papiers wird der Folien-Prüfstreifen so auf den Rand eines Prüfblechs aus Edelstahl verklebt, daß sich eine Verklebungsfläche von 2,5 x 2,5 cm ergibt. 10 Minuten nach dem Verkleben wird am überstehenden Ende des Folienstreifens ein 1000 g-Gewichts befestigt und das Prüfblech senkrecht aufgehängt. Umgebungsbedingungen: 23°C, 50 % relative Luftfeuchtigkeit. Als Scherfestigkeit wird die Zeit bis zum Versagen der Verklebung unter Einfluß
15 des Gewichts als Mittelwert aus den Ergebnissen von drei Prüfkörpern in Minuten angegeben.

- 20 c) Prüfung der Schälfestigkeit als Maß für die Adhäsion (in Anlehnung an FINAT FTM 1)

20 Nach Abziehen des silikonisierten Papiers wird ein 2,5 cm breiter Folien-Prüfstreifen auf ein Prüfblech aus Edelstahl verklebt. Umgebungsbedingungen: 23°C, 50 % relative Luftfeuchtigkeit. 1 Minute nach der Verklebung (Substrat
25 Afero) bzw. 24 Stunden nach der Verklebung (Substrat Polyethylen) wird der Streifen mit Hilfe einer Zugprüfmaschine in einem Winkel von 180°C mit einer Geschwindigkeit von 300 mm/min abgezogen. Als Schälfestigkeit wird die dafür im Mittel erforderliche Kraft in N/2cm als Mittelwert aus den Ergebnissen von drei Prüfkörpern angegeben.
30

B) Herstellung der Dispersionen:

Vergleichsbeispiel V1:

35 In einem Polymerisationsreaktor wird eine Lösung von 0,76 g Ascorbinsäure in 200 g Wasser auf 90°C unter Rühren erwärmt und dann unter weiterem Rühren eine wäßrige Lösung von 20,27 g Natriumperoxidsulfat (Konzentration 7 Gew.-%) zugegeben. Nach 5
40 min. wird Zulauf 1 gestartet und in den ersten 6 min mit einer Zulaufgeschwindigkeit von 1,3 g/min dosiert. Dann wird für die nächsten 13 min die Zulaufgeschwindigkeit von Zulauf 1 auf 1,4 g/min, für weitere 13 min auf 2,9 g/min und dann für weitere 13 min auf 4,3 g/min erhöht. Die Zulaufgeschwindigkeit wird dann auf 7,73
45 g/min gesteigert und über weitere 225 min konstant gehalten. Zeitgleich mit Zulauf 1 wird der Zugabe der Lösung von 5,16 g Natriumperoxidsulfat in 68 g Wasser gestartet und mit konstanter

12

Zulaufgeschwindigkeit in 270 min dosiert. Nach dem Ende des Zulaufs 1 werden bei 90°C unter Rühren zeitgleich 15 g einer 10%igen Lösung von tert.-Butylhydroperox in Wasser sowie in Lösung von 1,5 g Natriumdisulfit in einer Mischung aus 34,3 g Wasser und 0,9 g Aceton zudosiert. Letztlich werden bei 90°C in 15 min 15 g einer wässrigen Lösung (50 %ige) eines Sulfobernsteinsäuredioktylestere zugegeben.

Der Feststoffgehalt der Dispersionen ist auf 68 bis 70 % eingestellt.

10

Zulauf 1:

287 g Wasser

50 g einer 30 %igen wässrigen Lösung des Natriumsalzes des Schwefelsäurehalbesters von mit 30 Ethylenoxideinheiten ethoxi-

15 liertem Dodecanol (Disponil FES77)

6,7 g einer 45 %igen wässrigen Lösung des Natriumsalzes des mit einem C₁₂-C₁₄-Alkylrest und mit zwei Sulfonylresten derivatisierten Diphenylethers (Dowfax 2A1)

30 g einer 10 %igen wässrigen Lösung von Natronlauge

20 7,5 g Acrylsäure AS (0,5 %)

165 g Methylmethacrylat MMA (11 %)

1327,5 g 2-Ethylhexylacrylat EHA (88,5 %)

Bei den anderen angegebenen Beispielen wurde wie beim Vergleichs-
25 beispiel 1 verfahren, mit dem Unterschied, daß in Zulauf 1 die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Monomermengen verwendet wurden.

Folgende Abkürzungen wurden verwendet:

30 V: Vergleichsbeispiele

E: erfindungsgemäße Beispiele

EHA: 2-ethylhexylacrylat

BA: n-Butylacrylat

VAc: Vinylacetat

35 MMA: Methylmethacrylat

AS: Acrylsäure

S: Styrol

HPA: Hydroxypropylacrylat

S (Afer): Schälfestigkeit auf Afer, sofort

40 S (PE): Schälfestigkeit auf Polyethylen nach 24 h

K: Kohäsion in [min] auf Afer

pphm. Prozent bezogen auf Monomere

Emulgator a: 1.0 pphm Disponil FES77, 0.2 pphm Dowfax 2A1

45

Emulgator b: 1.2 pphm Disponil FES77

13

Emulgator c: 1.2 pphm Steinapol NLS (45 %ige wäßrige Lösung des Natriumsalzes von Laurylsulfat

Emulgator d: 1.2 pphm Texapon NSO-IS (28 %ige wäßrige Lösung des 5 Natriumsalzes des Schwefelsäurehalbesters von mit 2-3 Ethylen-oxideinheiten ethoxiliertem Dodecanol)

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1:

Nr.	Emulgator	EHA	BA	VAC	MMA	AS	S	HPA	S (Afera)	S (PE)	K	Tg
V1a	a	88,5			11	0,5	-	-	3,7	4,3	1553	-49
V2	a	88,5			10	0,5	1	-	3,9	3,9	2013	-48,9
V3	a	88,5			9	0,5	2	-	3,8	4,4	2832	-49
V4	a	88,5			6	0,5	5	-	4,8	13,3	868	-53
V5	a	87,5			11	0,5	-	1	3,9	3,9	843	-50
V6	a	86,5			11	0,5	-	2	3,9	5	1242	-48
V7	a	83,5			11	0,5	-	5	3,9	4,5	1728	-45
E1	a	87,5			10	0,5	1	1	4	5	2629	-48,3
E2	a	86,5			9	0,5	2	2	4,7	5,3	5333	-49,7
E3	a	83,5			6	0,5	5	5	4,2	8,4	595	-45,9
E4	a	-	86,5		9	0,5	2	2	3,3	2,8	>7200	-31
E5	a	40	46,5		9	0,5	2	2	3,8	3,9	>7200	-39,8
E6	a	86,5			-	0,5	11	2	6,4	11,2	61	-49
V8	a	81,5		8	8	0,5	-	-	3,8	4,7	>7200	-44
E7	a	79,5		8	10	0,5	2	2	4,6	5,5	>7200	-42
V9	a	99,5			-	0,5	-	-	1,6	2,5	93	-63
V10	a	97,5			-	0,5	2	-	2,5	4,1	373	-62,6
V11	a	97,5			-	0,5	-	2	1,7	2,7	186	-61

Nr.	Emulgator	EHA	BA	VAC	MMA	AS	S	HPA	S (Afera)	S (PE)	K	Tg
E8	a	95,5			-	0,5	2	2	2,8	4,9	621	-59,9
V1b	b	88,5			11	0,5	-	-	3,7	4,5	1071	
V1c	c	88,5			11	0,5	-	-	3,4	3,7	1181	
V1d	d	88,5			11	0,5	-	-	3,9	4,2	1436	
V(E1)b	b	87,5			10	0,5	1	1	5,7	-	1504	
V(E1)c	c	87,5			10	0,5	1	1	5	4,9	2680	
V(E1)d	d	87,5			10	0,5	1	1	4,8	3,7	1198	
V(E2)b	b	86,5			9	0,5	2	2	6,6	7	1566	
V(E2)c	c	86,5			9	0,5	2	2	4,7	3,5	415	
V(E2)d	d	86,5			9	0,5	2	2	5,7	-	307	
V(E4)b	b	-	86,5		9	0,5	2	2	4,1	4,5	5770	
V(E4)c	c	-	86,5		9	0,5	2	2	3,1	4,8	1916	
V(E4)d	d	-	86,5		9	0,5	2	2	2,6	5,5	1474	
V(E5)b	b	40	46,5		9	0,5	2	2	5,4	6,7	4128	
V(E5)c	c	40	46,5		9	0,5	2	2	4,7	6,5	1652	
V(E5)d	d	40	46,5		9	0,5	2	2	4,9	4,8	1102	

16

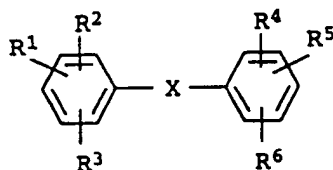
Patentansprüche

1. Haftklebstoffe, enthaltend eine wäßrige Polymerdispersion,
5 dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aufgebaut ist aus
50 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines C₁-C₁₂ Alkyl(meth)acrylats
(Monomere a)
- 10 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens einer vinylaromatischen Verbindung (Monomere b)
0,05 bis 10 Gew.-% mindestens einer ethylenisch ungesättigten
Hydroxyverbindung (Monomere c)
- 15 0 bis 10 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Säure oder
eines Säureanhydrids (Monomere d) und
0 bis 30 Gew.-% andere ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomere e)
20
- wobei die Gewichtsangaben auf das Polymer bezogen sind und
die Polymerdispersion einen Emulgator, der zu mindestens 5
Gew.-% aus aromatischen C-Atomen besteht (kurz aromatischer
25 Emulgator genannt) oder ein Emulgatorgemisch, welches zu
mindestens 10 Gew.-% aus einem aromatischen Emulgator
besteht, enthält.
2. Haftklebstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
30 das Polymer aufgebaut ist aus
60 bis 99,9 Gew.-% Monomere a)
0,05 bis 5 Gew.-% Monomere b)
35 0,05 bis 5 Gew.-% Monomere c)
0 bis 5 Gew.-% Monomere d) und
40 0 bis 25 Gew.-% Monomere e).
3. Haftklebstoffe, gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
daß es sich bei Monomer c) um C₁-C₈-Hydroxyalkyl(meth)acrylate handelt.
45

17

4. Haftklebstoffe gemäß einen der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei Monomeren b) um Styrol handelt.
- 5 5. Haftklebstoffe gemäß einen der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei Monomeren a) um C₁ bis C₈ Alkyl(meth)acrylate handelt.
- 10 6. Haftklebstoffe gemäß einen der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem aromatischen Emulgator um eine ionische Verbindung mit einem Molekulargewicht unter 1000 g/mol, welche mindestens eine Sulfatgruppe oder Sulfonatgruppe enthält.
- 15 7. Haftklebstoffe gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem aromatischen Emulgator um eine Verbindung der Formel

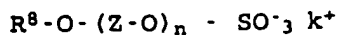
20



I

- 25 handelt, wobei X für O, S, CH₂, NH oder NR⁷, ein oder zwei der Reste R¹ bis R⁶ für eine Gruppe SO₃⁻ K⁺ und die übrigen Reste R¹ bis R⁶ für H oder eine C₁-C₁₈-Alkylgruppe, R⁷ für eine C₁-C₈-Alkylgruppe und K für eine Gegenkation stehen.
- 30 8. Haftklebstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Emulgator um eine Emulgatormischung aus

- 20 bis 95 Gew.-% eines aromatischen Emulgator und
- 35 5 bis 80 Gew.-% eines Sulfats der Formel



II

- 40 handelt, wobei die Variablen folgende Bedeutung haben:

45

18

R⁸: C₁-C₁₈-Alkyl

5 Z: CH₂-CH₂ oder $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

n: eine ganze Zahl von 1 bis 40

10 k: ein Kation

9. Mit einem Haftklebstoff gemäß einen der Ansprüche 1 bis 8 beschichtete Etiketten, Folien oder Klebebänder.

15 10. Wäßrige Polymerdispersion, enthaltend ein Polymer, aufgebaut
aus

50 bis 99,9 Gew.-% Monomere a)

20 0,05 bis 20 Gew.-% Monomere b)

0,05 bis 10 Gew.-% Monomere c)

0 bis 10 Gew.-% Monomere d) und

0 bis 30 Gew.-% Monomere e)

und einen Emulgator, der zu mindestens 5 Gew.-% aus aromatischen C-Atomen besteht (kurz aromatischer Emulgator genannt) oder ein Emulgatorgemisch, welches zu mindestens 10 Gew.-% aus einem aromatischen Emulgator besteht.

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/03811

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09J133/08 C08F220/12 C09J7/02 //(C08F220/12,212:06,
220:20,2:22)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09J C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>EP 0 622 434 A (WACKER CHEMIE GMBH) 2 November 1994 (1994-11-02) abstract page 3, line 1 - line 2 page 3, line 12 - line 13 page 3, line 18 - line 35 page 3, line 54 -page 4, line 2 page 4, line 27 - line 32 examples 1,2</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p>	1-6, 9, 10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 June 2000

Date of mailing of the international search report

06/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Denis, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/03811

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DE 196 32 202 A (BASF AG) 12 February 1998 (1998-02-12) abstract page 2, line 36 - line 37 page 3, line 20 - line 21 page 3, line 28 - line 33 page 3, line 45 - page 4, line 5 page 4, line 11 examples 1,7 -----</p>	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/03811

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0622434 A	02-11-1994	DE 4306822 A	08-09-1994
		DE 59400006 D	17-08-1995
		ES 2074928 T	16-09-1995
		FI 940768 A	05-09-1994
		JP 2670976 B	29-10-1997
		JP 6322343 A	22-11-1994
		US 5474638 A	12-12-1995
<hr/>			
DE 19632202 A	12-02-1998	AU 716940 B	09-03-2000
		AU 3941697 A	06-03-1998
		WO 9806764 A	19-02-1998
		EP 0917546 A	26-05-1999
<hr/>			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03811

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09J133/08 C08F220/12 C09J7/02 //(C08F220/12,212:06,
220:20,2:22)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09J C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 622 434 A (WACKER CHEMIE GMBH) 2. November 1994 (1994-11-02) Zusammenfassung Seite 3, Zeile 1 - Zeile 2 Seite 3, Zeile 12 - Zeile 13 Seite 3, Zeile 18 - Zeile 35 Seite 3, Zeile 54 - Seite 4, Zeile 2 Seite 4, Zeile 27 - Zeile 32 Beispiele 1,2 --- -/-	1-6,9,10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Juni 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/07/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Denis, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03811

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DE 196 32 202 A (BASF AG) 12. Februar 1998 (1998-02-12) Zusammenfassung Seite 2, Zeile 36 - Zeile 37 Seite 3, Zeile 20 - Zeile 21 Seite 3, Zeile 28 - Zeile 33 Seite 3, Zeile 45 -Seite 4, Zeile 5 Seite 4, Zeile 11 Beispiele 1,7</p> <p>-----</p>	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03811

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0622434 A	02-11-1994	DE 4306822 A	08-09-1994
		DE 59400006 D	17-08-1995
		ES 2074928 T	16-09-1995
		FI 940768 A	05-09-1994
		JP 2670976 B	29-10-1997
		JP 6322343 A	22-11-1994
		US 5474638 A	12-12-1995
<hr/>			
DE 19632202 A	12-02-1998	AU 716940 B	09-03-2000
		AU 3941697 A	06-03-1998
		WO 9806764 A	19-02-1998
		EP 0917546 A	26-05-1999
<hr/>			